

Banque PC inter-ENS - Session 2015**Rapport sur l'épreuve de travaux pratiques de chimie****Écoles concernées :**

ENS de Cachan, ENS de Lyon, ENS de Paris (option chimie)

Coefficients (en % du total concours) :

- Cachan Option chimie 10,17 %
 Option physique 05,08 %
- Lyon :
- Paris : (Option chimie) 10,26 %

Membres de Jury :

A-S. Bernard – J-L. Dormieux – F. Durola - C. Frappart – B. Haddou – F. Huguet - F. Lux – P. Maurin

Déroulement de l'épreuve

L'épreuve de Travaux Pratiques de Chimie est commune aux trois ENS. Elle s'est déroulée cette année sur le campus de l'ENS de Cachan. L'interrogation dure 4 heures pendant lesquelles chaque candidat est évalué par trois examinateurs. Au cours de l'épreuve, le candidat réalise des manipulations de chimie générale, minérale et/ou organique. Le jury souhaite d'abord pouvoir juger de l'habileté avec laquelle le candidat manipule les outils courants du chimiste. Il interroge ensuite régulièrement le candidat oralement afin qu'il justifie la manière dont il réalise une opération et la nécessité de réaliser cette opération dans le protocole proposé.

Sur 319 candidats convoqués, 256 se sont présentés à l'épreuve. La moyenne générale et l'écart type valent respectivement 10,8 et 4,0 sur 20. Les notes sont comprises entre 3/20 et 20/20.

Il est rappelé aux candidats avant le début de chaque épreuve qu'il s'agit d'une épreuve orale et pratique, que la rédaction des réponses ne compte que pour une faible partie de la note et qu'il n'est pas nécessaire de rédiger des réponses qui ont été données à l'oral à l'examineur.

Remarques générales sur l'organisation des candidats :

De manière générale, les candidats ont bien compris que la rédaction des réponses aux questions doit rester la plus succincte possible et qu'il est préférable de donner la réponse, quand elle peut l'être, directement à l'examineur. Ils peuvent ainsi consacrer plus de temps à l'épreuve pratique.

Une lecture attentive du sujet permet d'avoir une idée générale du déroulement des manipulations, du nombre d'expériences, de leur durée et de leur but. Ceci permet alors une bonne organisation du temps du TP et de faire des choix corrects de verrerie dont la précision est laissée à l'appréciation du candidat. Si la plupart des candidats prend effectivement le temps de lire l'intégralité du sujet, peu d'entre eux mettent à profit cette lecture pour organiser leur temps. Les parties indépendantes les unes des autres doivent être traitées en parallèle. Lorsqu'ils sont

confrontés à un temps d'attente dans une manipulation (reflux par exemple), très peu de candidats font la démarche de démarrer une autre partie du TP pour gagner du temps. Le jury évalue également le recul et la compréhension qu'ont les candidats par rapport au sujet. Malheureusement, un nombre important d'entre eux se contente de suivre linéairement le mode opératoire. Lorsqu'ils sont interrogés sur le but de l'expérience en cours, et la justification du mode opératoire, ils restent sans réponse.

Le jury cherche à évaluer non seulement des compétences pratiques et théoriques mais aussi des aptitudes à la communication entre scientifiques. Un vocabulaire approprié, des liens logiques entre les arguments, des valeurs chiffrées sont indispensables. Trop de candidats pensent convaincre le jury avec des arguments trop vagues et sans entrer dans le détail. La maîtrise calculatoire élémentaire fait plus souvent défaut (conversions, estimation de pH, calculs de quantité de matière...).

Remarques sur la manipulation :

Les différents types de verrerie, de réactions, de caractérisations sont en général connus des candidats.

L'autonomie et l'adaptation sont des qualités indispensables : le matériel proposé n'est en général pas celui avec lequel le candidat est habitué à manipuler. Le jury en est conscient et attend du candidat qu'il s'organise au mieux avec le matériel fourni qu'il doit commencer par observer. Toutes les étapes du protocole (matériel à utiliser, agitation, quantités de réactifs) ne sont pas forcément toujours détaillées dans le sujet qui comporte une partie en démarche d'investigation en chimie organique ou en chimie générale. Les candidats ne doivent donc pas se contenter de suivre une « recette » fournie par le jury mais faire intervenir leur esprit critique. Ainsi, on ne choisit pas la précision de la balance à utiliser ou de la verrerie en fonction du nombre de chiffres significatifs de l'énoncé qui est volontairement vague ou de la proximité de l'appareil le plus proche. Pour mettre au point un dosage, il faut partir du volume équivalent souhaité et non fixer une prise d'essai arbitrairement. Isoler un solide obtenu dans un ballon doit pouvoir être réalisé en autonomie.

Les notions théoriques et expérimentales de base du secondaire sont souvent celles que le candidat a du mal à mettre en œuvre lorsqu'il se trouve face à une situation inconnue. Les notions d'élément chimique, de réaction chimique équilibrée ou non, de réactif limitant, de phase apparaissent désormais régulièrement comme non maîtrisée au fil de la conversation avec les candidats. Les candidats peuvent à quelques minutes d'intervalle exprimer des idées subtiles sur un point de détail puis affirmer des énormités sur un simple dosage acide fort - base forte.

La mise en place de techniques simples telles que le montage à reflux, l'extraction, la filtration sous vide, la préparation d'un poste de dosage prend souvent beaucoup de temps pour atteindre un montage efficace et sûr.

Réaliser un dosage ne se réduit pas à une simple prise de points à reporter dans un tableau, il faut aussi savoir exploiter les mesures. L'exploitation des manipulations est une part importante de la pratique et ne doit pas être considérée comme de la théorie. La méthode de détermination des volumes équivalents doit figurer sur les graphes qui sont réalisés sur papier millimétré. Le candidat doit montrer un esprit critique sur ses résultats.

L'exploitation des pesées est globalement insuffisante : pour mesurer un rendement, il faut se baser sur les masses effectivement pesées et non sur celles inscrites dans l'énoncé. De même, lors

de la réalisation d'une solution étalon, la masse effectivement pesée n'est jamais celle prévue. La concentration à utiliser dans les manipulations suivantes doit donc être celle obtenue par calcul avec la masse réelle. L'emploi systématique d'entonnoirs pour les transferts est rare, les rinçages pour s'assurer d'un bon transfert le sont encore plus.

Les candidats sont plus sensibilisés aux calculs d'incertitudes ainsi qu'au nombre de chiffres significatifs. La formule de propagation des incertitudes apparaît dans les copies et les meilleurs candidats ont une bonne approche qualitative de celle-ci (ordre de grandeur des différents termes, etc...). Cependant, les termes pris en compte dans les calculs n'ont pas toujours pertinents. Il serait utile d'exprimer le résultat cherché en fonction des grandeurs effectivement mesurées avant de faire apparaître des incertitudes de lecture.

En ce qui concerne la sécurité, le port des protections individuelles (lunettes, blouses, chaussures fermées) est respecté. La blouse est un élément de protection, elle doit être fermée et avoir des manches suffisamment longues. En ce qui concerne les gants, les candidats ont parfois du mal à les utiliser à bon escient ou à en changer lorsque c'est nécessaire (l'utilisation des gants n'est pas limitée qu'aux produits corrosifs). La manipulation d'objets très chauds (agitateurs chauffants chauds, banc Köfler) ne peut se faire en portant les gants.

Malgré une annexe indiquant la toxicité des produits employés à la fin de chaque sujet, bien souvent lorsqu'ils sont interrogés en cours d'épreuve, les candidats n'ont pas d'idée des dangers représentés par les produits qu'ils sont en train de manipuler. Peu de candidats connaissent la signification des pictogrammes de sécurité. De même pour l'existence et la signification des phrases H et P. Cette méconnaissance conduit à une mauvaise utilisation des équipements de protection (sorbonne, gants...)

Tout liquide chauffé doit contenir un régulateur d'ébullition, qu'il s'agisse de pierre ponce ou d'un barreau aimanté. Le contenant doit obligatoirement être sécurisé à l'aide d'une pince. Le jury intervient dès qu'une opération dangereuse est sur le point d'être commencée.

Quelques erreurs récurrentes

- La plupart des montages à reflux sont réalisés convenablement. La plupart des candidats savent que la pince du réfrigérant n'est là que pour assurer la stabilité du montage et ne doit pas être serrée mais il reste encore un nombre de montages non négligeable dans lesquels le réfrigérant est l'élément central sur lequel le candidat essaie d'adapter le ballon. Trop de candidats sont persuadés que la température indiquée sur la plaque chauffante est celle du milieu réactionnel sans prendre en compte les pertes thermiques.
- Il est assez courant d'observer des fioles à vide non fixées. Le lavage d'un solide sur un Büchner doit s'effectuer en triturant le solide dans le solvant de lavage refroidi, aspiration coupée. La plupart des candidats se contente de faire passer du solvant de lavage sous vide établi.
- Le principe d'utilisation du banc Köfler est globalement connu mais donne lieu à des gestes expérimentaux variés (saupoudrage du banc, quantité de produit trop importante...).
- La théorie de la recristallisation est mieux maîtrisée, mais la mise en pratique reste souvent délicate, ce qui conduit encore à des choix de la quantité de solvant à employer et de température de travail fantaisistes. La plupart des candidats ne réalisent pas que le ratio produit/impuretés est très grand.

-Le principe des extractions et lavages est globalement assez bien connu. L'identification de la nature du gaz qui s'échappe (qui n'est en général pas CO_2 , H_2 ou O_2) pose problème à bon nombre de candidats.

- Le principe de l'analyse par CCM est très mal maîtrisé en général. Les critères influant sur la migration des composés sont souvent flous (en particulier le rôle de la silice). La cuve doit être saturée avant élution. Les échantillons déposés sur CCM doivent être dilués.

- Les balances de précision sont souvent mal utilisées : il ne faut pas retirer de produit car cela peut modifier la tare. Il est déconseillé de peser dans une fiole jaugée. La balance doit être nettoyée après utilisation. C'est très souvent le nombre de chiffres significatifs de l'énoncé qui détermine le choix de la balance et non le bon sens vis à vis de la manipulation effectuée.

- L'utilisation systématique de verrerie jaugée ne montre pas une bonne compréhension du mode opératoire. Une fiole non agitée convenablement n'a pas une concentration homogène. Une fiole versée ne délivre pas le volume indiqué sur la fiole. Il n'est pas rare de voir des volumes de solvant mesurés dans une fiole jaugée puis transférés dans une éprouvette avant d'être versés dans le ballon.

- Les candidats maîtrisent bien l'étalonnage du pH-mètre. L'emploi de pH-mètres automatiques ne doit pas empêcher la connaissance du principe de l'étalonnage. Peu de candidats peuvent expliquer pourquoi il faut deux étalons pour un pH-mètre et un seul pour un conductimètre.

Il est bon de savoir que l'électrode combinée en cache 2. Seules les électrodes simples sont utilisées lors des épreuves. Lorsque plusieurs électrodes sont à leur disposition (pH, de référence, platine, cellule conductimétrique), le choix des candidats est souvent surprenant, tout autant que la description de celles-ci. L'ECS est souvent très mal décrite. L'électrode de verre ou la cellule conductimétrique est souvent choisie pour les dosages potentiométriques. La simple ouverture des capuchons de protection des électrodes permettrait de mieux les observer.

La détermination de l'équivalence est souvent approximative et l'espacement des points sur les courbes ne montre pas la compréhension de la méthode. Le tracé direct de la courbe dans le cas de la pH-métrie permettrait d'adapter les ajouts avec plus de pertinence et de gagner du temps.

- Étalonner une solution de soude ne signifie pas mesurer son pH au moyen d'un pH-mètre, même en prenant soin d'étalonner ce dernier.

- Les techniques classiques de dosage (iodométrie, manganimétrie, dosages avec indicateur de fin de réaction...) sont mal connues et la détermination des ordres de grandeur des concentrations à employer est insurmontable pour bon nombre de candidats.

- Réaliser une solution étalon d'une molécule à partir d'un produit à dissoudre (soude molaire par exemple) ou de réactions redox totales peut prendre beaucoup de temps. Les critères de choix des réactifs à introduire en défaut ou en excès sont souvent surprenants.

- Ne pas oublier qu'un dosage est une mesure et doit donc être envisagé de manière à minimiser les incertitudes. La méthode de l'étalon pesé est toujours très peu connue.

- Le réactif limitant n'est pas toujours celui ayant été introduit en plus petite quantité (ou masse !). Les bases que sont la réaction totale et les coefficients stœchiométriques semblent ne pas être profondément acquises. La recherche des réactifs limitant ou en excès est rarement faite en début de manipulation.

- En spectroscopie, il est utile de mesurer l'absorbance d'une solution avant de préparer toute une gamme étalon aléatoire.

Les candidats ne doivent pas oublier que l'image qu'ils donnent au jury est prise en compte. Un candidat dynamique, à l'aise dans ses explications orales, qui garde une paillasse propre et organisée se voit naturellement favorisé. Le jury note que dans un nombre non négligeable de cas, un candidat qui a bien réussi la première partie d'un TP a tendance à baisser sensiblement de rythme dans la seconde partie, comme s'il voulait limiter la prise de risques et assurer une note moyenne, ce n'est pas un bon calcul. Au contraire, certains candidats auteurs d'une erreur grossière en début de TP trouvent des ressources pour compenser et arrivent finalement à faire un bon TP. On rappelle que la maîtrise des techniques de base, communes à de nombreux travaux pratiques réalisés pendant l'année permet normalement d'atteindre la moyenne. Bon sens, anticipation et énergie doivent permettre d'atteindre une note correcte. Le jury tient bien entendu compte des circonstances propres à l'utilisation d'appareillage qui ne seraient pas du fait du candidat.

* * *